

SUBSTRATE-SUPPORTED ALIGNED CARBON NANOTUBE FILMS**Publication number:** JP2003500325 (T)**Publication date:** 2003-01-07**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:****- international:** C01B31/02; D01F9/127; C01B31/00; D01F9/12; (IPC1-7): C01B31/02**- European:** C01B31/02B; D01F9/127; Y01N4/00; Y01N6/00**Application number:** JP20000621280T 20000525**Priority number(s):** AU1999PQ00650 19990528; WO2000AU00550 20000525**Also published as:**

WO0073204 (A1)

WO0073204 (A9)

EP1198414 (A2)

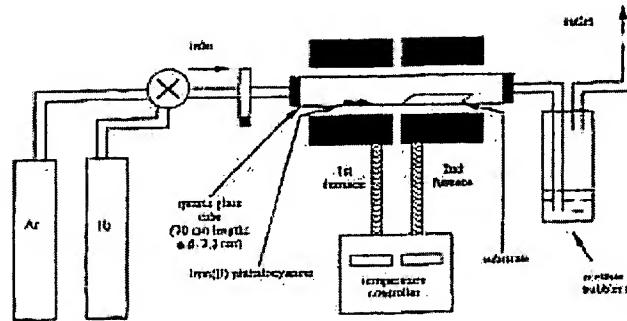
EP1198414 (A4)

TW499395 (B)

Abstract not available for JP 2003500325 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 0073204 (A1)**

This invention relates to a process for preparing a substrate-supported aligned carbon nanotube film including: synthesising a layer of aligned carbon nanotubes on the substrate capable of supporting nanotube growth, applying a layer of a second substrate to a top surface of aligned carbon nanotube layer, removing said substrate capable of supporting nanotube growth to provide an aligned carbon nanotube film supported on said second substrate.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-500325

(P2003-500325A)

(43)公表日 平成15年1月7日(2003.1.7)

(51)Int.Cl.¹

C01B 31/02

識別記号

101

P 1

C01B 31/02

テマト(参考)

101F 4G046

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21)出願番号 特願2000-621280(P2000-621280)
 (86) (22)出願日 平成12年5月25日(2000.5.25)
 (86)翻訳文提出日 平成13年11月28日(2001.11.28)
 (86)国際出願番号 PCT/AU00/00550
 (87)国際公開番号 WO00/073204
 (87)国際公開日 平成12年12月7日(2000.12.7)
 (31)優先権主張番号 P Q 0 6 5 0
 (32)優先日 平成11年5月28日(1999.5.28)
 (33)優先権主張国 オーストラリア(AU)

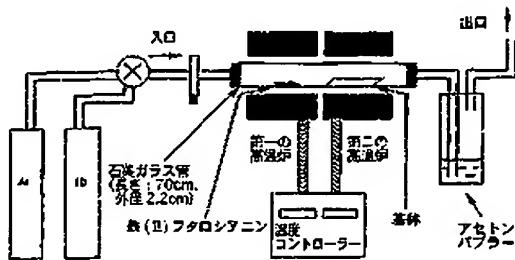
(71)出願人 コモンウェルス サイエンティフィック
 アンド インダストリアル リサーチ オ
 ーガナイゼーション
 オーストラリア国 2601 オーストラリア
 ン キャピタル テリタリイ, キャンベ
 ル, ライムストン アベニュー
 (72)発明者 モウ、アルバート
 オーストラリア国 ヴィクトリア、ウイー
 ラーズ ヒル、ダルキース クローズ
 2
 (74)代理人 弁理士 浅村 崇 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルム

(57)【要約】

本発明は、基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムの製造方法であつて、ナノチューブの成長を支持できる基体上に整列したカーボンナノチューブの層を合成し、整列したカーボンナノチューブ層の上面に第二の基体の層を適用し、ナノチューブの成長を支持できる上記基体を除去し、上記第二の基体上に支持された、整列したカーボンナノチューブフィルムを提供することを包含する、上記方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムの調製方法であって、

ナノチューブの成長を支持できる当該基体上に整列したカーボンナノチューブの層を合成し、

整列したカーボンナノチューブ層の上表面に第二の基体の層を適用し、

ナノチューブの成長を支持できる上記基体を除去し、上記第二の基体上に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムを提供すること、

を包含する、上記方法。

【請求項 2】 整列したカーボンナノチューブはナノチューブの形成に適当な触媒の存在下、炭素含有材料の熱分解によって合成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 炭素含有材料はアルカン類、アルケン類、アルキン類又は芳香族炭化水素及びそれらの誘導体、遷移金属の有機金属化合物並びに他の適当な蒸発可能な金属複合体から選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 炭素含有材料はメタン、アセチレン及びベンゼンから選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 遷移金属フタロシアニンは鉄 (II) フタロシアニンである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】 有機金属化合物はフェロセン及びニッケルジシクロペンタジエンから選択される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】 触媒は遷移金属である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】 遷移金属は任意の適当な酸化状態にある Fe, Co, Al, Ni, Mn, Pd, Cr 又はそれらの合金から選択される請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 触媒は基体中に導入される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 10】 触媒は炭素含有材料中に包含される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 11】 触媒は鉄 (II) フタロシアニン、Co (II) フタロシアニン、Ni (II) フタロシアニン及びフェロセンから選択される、請求項 10 に記載の方

(3)

特表2003-500325

法。

【請求項12】 さらに触媒の付加的源を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項13】 さらに炭素含有材料の付加的源を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項14】 热分解は800℃～1100℃の範囲の温度で行われる、請求項2に記載の方法。

【請求項15】 基体はガラス、メソ細孔性シリカ、シリコン水、ナノ細孔性アルミナ、セラミックプレート、ガラス、黒鉛、及び雲母から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 基体は石英ガラス又はシリコン水である、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 基体は金属、金属酸化物又は半導体材料で被覆される、請求項1に記載の方法。

【請求項18】 金属はAu, Pt, Cu, Cr, Ni, Fe, Co及びPdから選択される、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 金属酸化物はインジウムスズ酸化物 (ITO), Al₂O₃, TiO₂又はMgOから選択される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】 半導体材料はヒ化ガリウム、ヒ化アルミニウム、硫化アルミニウム又は硫化ガリウムから選択される、請求項18に記載の方法。

【請求項21】 第二の基体はフィルムを形成できる金属、合金又は金属酸化物である、請求項1に記載の方法。

【請求項22】 金属はAu, Al, Pd, Cr, Fe, Co又はMnから選択される、請求項21に記載の方法。

【請求項23】 フィルムはスパッターコーティング、化学蒸着又は電気化学沈着によって形成させる、請求項21に記載の方法。

【請求項24】 第二の基体はポリマーフィルムである、請求項1に記載の方法。

【請求項25】 ポリマーフィルムは接着剤-被覆ポリマーフィルム、共役(伝導性)ポリマー、温度/圧力応答性ポリマー、生物活性ポリマー及び工学樹

(4)

特表2003-500325

脂から選択される、請求項24に記載の方法。

【請求項26】 接着剤-被覆ポリマーフィルムはセルローステープである、請求項25に記載の方法。

【請求項27】 ポリマーフィルムを硬化する、請求項24に記載の方法。

【請求項28】 請求項1に記載の方法によって調製される、基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルム。

【請求項29】 請求項28に記載の、基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムを含む多層構造。

【請求項30】 請求項28に記載の、基体に支持され、整列したカーボンナノチューブを含むデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ材料及びそれらの製造方法に関する。とくに、本発明は、基体 (substrate) に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルム、それらの調製方法及び多層カーボンナノチューブ材料の調製におけるそれらの使用に関する。本発明はまた、電場エミッター、人工アクチュエーター、化学センサー、気体保存装置、分子ろ過膜、エネルギー吸収材料、分子トランジスター及び他の光エレクトロニクス装置等を包含する多くの領域における実際的適用のためのこのような材料からの装置の構築に関する。

【0002】

カーボンナノチューブは通常、10オングストロームのオーダーの直径と数マイクロメーターまでの長さを有する。これらの細長いナノチューブは、ペンタゴン（五角形）含有フラー・レン様構造によってチューブの両端が通常キャップされて、同軸様式に配置された炭素ヘキサゴン（六角形）より構成される。それらはそれらの直径及び壁部における黒鉛リングの配列のヘリシティーに依存して半導体又は金属として働き、異質のカーボンナノチューブは互いに接合し、興味深い電気的、磁気的、非線形光学的、熱的及び機械的性質を有する分子ワイヤーの形成を可能にする。これらの異常な性質は、材料科学及びナノテクノロジーにおけるカーボンナノチューブの様々な適用の可能性を導いてきた。実際、カーボンナノチューブはパネルディスプレーにおける電場エミッター、単一分子トランジスター、走査プローブ顕微鏡チップ、気体及び電気化学エネルギー貯蔵装置、触媒及びタンパク質/DNA支持体、分子ろ過膜、ならびにエネルギー吸収材料のための新しい材料として提案されてきたのである（例えば、M. Dresselhausら, *Phys. World*, January, 33, 1998; P.M. Ajayan & T.W. Ebbesen, *Rep. Prog. Phys.* 60, 1027, 1997; R. Dagani, *C & E News*, January 11, 31, 1999参照）。

【0003】

上記適用の大部分について、個々のナノチューブの性質が容易に評価することができる、それらを実効的にデバイスに導入できるように、整列したカーボンナノチューブを製造することがきわめて望ましい。大部分の一般的技術例えば放電

(Iijima, S. *Nature* 354, 56-68, 1991; Ebbesen, T.W. & Aegean, P.M. *Nature* 358, 220-222, 1992参照) 及び触媒熱分解(例えばEnd, M. & Aa, J. *Pays. Chem. Solids* 54, 1841-1848, 1994; Ivanov, V.ら, *Chem. Pays. Let.* 223, 329-335, 1994参照) により合成されるカーボンナノチューブは多くの場合ランダムにもつれた状態で存在する。しかしながら、整列したカーボンナノチューブが最近、合成後操作(例えば、Aegean, P.M.ら, *Science* 265, 1212-1214, 1994; De Heer, W.A.ら, *Science* 268, 845-847参照) 又は合成誘導整列(例えば、W.Z. Li, *Science* 274, 1701, 1996; Che, G., *Nature*, 393, 346, 1998; Z.G. Renら, *Science* 282, 1105, 1998; C.N. Raoら, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1525, 1998参照) のいずれかによって調製された。

【0004】

合成後操作により、整列したナノチューブが製造される場合には、それらは一般に表面に平行な平面内に配列されるのに対し、整列したカーボンナノチューブが合成誘導整列を包含するアプローチによって調製されると、カーボンナノチューブは基体に垂直に整列される。整列したカーボンナノチューブをいずれの基体上で成長させるかの選択は、ナノチューブが合成される条件によって著しく制限される。整列したカーボンナノチューブの適用の可能性を大きくするために、垂直にアラインしたカーボンナノチューブが成長する基体とは異なる基体上にアラインするカーボンナノチューブを与える方が便利である。

【0005】

さらに、整列したカーボンナノチューブから形成される多層構造は、多層化された半導体材料及びデバイスの使用が多くの適用にきわめて望ましいことから著しく興味が深い。例にはヘテロ構造の半導体材料としてヒ化ガリウム及びヒ化アルミニウムの交互層から構成される超格子を作成するための分子-ビームエピタキシーの使用(M.A. Herman & H. Sitter, 「ビーム・エピタキシー: 基礎及び現状(Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status)」, Springer-Verlag, Berlin, 1989)、有機場-放射トランジスターの構築のためのLangmuir-Blodgett及び化学蒸着技術(M.F. Rubner & T.A. Skotheim, in "Conjugated Polymers", J.L. Bredas & R. Silbey (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrec

(7)

特表2003-500325

ht, 1991; G. Horowitz, *Adv. Mater.* 10, 365, 1998)、及び有機光放射ダイオードとして共役 (conjugated) ポリマーの多層の薄いフィルムを調製するための層毎の吸着及び溶液スピニング法の使用 (S.A. Jenekhe と K.J. Wynne, "Photonic and Optoelectronic Polymers", ACS Syn. Ser. 672, ACS Washington, DC, 1995; L. Dai, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1999, 30 (2), 273-387) が包含される。

【0006】

多層材料及び／又はデバイスの総体的な性質は、各層における成分材料の固有の性質のみならず、特定の層積重ね配列ならびに境界面及び表面の構造にも高度に依存し、したがってそれらの性質の設計及び制御のためには、付加的なパラメーターが加わる。すなわち、整列したカーボンナノチューブフィルムをそれが合成された基質から他の基質へ移す方法の必要性がある。

【0007】

整列したカーボンナノチューブは、整列したカーボンナノチューブの上面に第二の基体層を適用し、整列したカーボンナノチューブを第二の基質とともに剥がすことにより、それらが合成された基体上から容易に剥離できることが、今回全く予期せずに発見されたのである。

【0008】

したがって、本発明はその第一の態様として、基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムの調製方法において、

ナノチューブの成長を支持できる当該基体上に整列したカーボンナノチューブの層を合成し、

整列したカーボンナノチューブ層の上表面に第二の基体の層を適用し、ナノチューブの成長を支持できる上記基体を除去し、上記第二の基体上に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムを与えること

を含む上記方法を提供する。

【0009】

整列したカーボンナノチューブフィルムをそれが合成された基体上から、他の基体に移し、この間、整列したカーボンナノチューブのフィルムの統合性が維持

されることは、整列したカーボンナノチューブのフィルムの適用可能性を増大させ、整列したカーボンナノチューブがカーボンナノチューブの成長を支持できない材料の層に付着又はそれらの層の間に散在する、整列したカーボンナノチューブ層を含む多重層の調製への簡便な経路を提供する。

【0010】

整列したカーボンナノチューブ層は、垂直に整列したカーボンナノチューブの合成法として本技術分野で周知の技術に従って、基体上に合成してもよい。整列したカーボンナノチューブの合成は、ナノチューブの形成に適当な触媒の存在下に炭素含有材料の熱分解によって達成するのが好ましい。

【0011】

炭素含有材料は、適当な触媒の存在下に熱分解に付すと、カーボンナノチューブを形成することができる炭素を含んだ任意の化合物又は物質である。適当な炭素含有材料の例には、アルカン類、アルケン類、アルキン類又は芳香族炭化水素及びそれらの誘導体、例えばメタン、アセチレン及びベンゼン、遷移金属の有機金属化合物、例えば鉄(II)フタロシアニン及びメタロセン例えばフェロセン及びニッケルジシクロベンタジエン、及び任意の他の適当な蒸発可能な金属複合体が含まれる。

【0012】

触媒は、炭素含有材料の熱分解条件下における整列したカーボンナノチューブへの変換を触媒する任意の化合物、元素又は物質である。触媒は、遷移金属、例えば任意適当な酸化状態にあるFe, Co, Al, Ni, Mn, Pd, Cr又はそれらの合金である。

【0013】

触媒は基体中に導入されるか、又は炭素含有材料中に包含させることもできる。遷移金属触媒を包含する炭素含有材料の例には、鉄(II)フタロシアニン、Co(II)フタロシアニン、Ni(II)フタロシアニン及びフェロセンがある。触媒と炭素含有材料が同じ材料中に包含される場合は、付加的な触媒又は付加的な炭素含有材料の源(sources)を提供する必要がある。例えば、フェロセンが触媒及び炭素源として使用される場合には、所望のナノチューブの成長を得るには付加

(9)

特表2003-500325

的な炭素源例えばエチレンを提供することが必要である。

【0014】

使用される熱分解の条件は、使用される炭素含有材料の種類及び触媒の種類、ならびに要求されるナノチューブの長さ及び密度に依存する。この関係では、異なる特性を有するナノチューブを得るために、温度、時間、圧力又は熱分解反応器を通る流速のような熱分解条件を変動させることができる。

【0015】

例えば、高温で熱分解を実施すると低温で調製されたナノチューブに比較して異なるベース末端構造を有するナノチューブが产生する。熱分解は一般的に500℃~1100℃の温度範囲で実施される。同様に、フロー型熱分解反応器を通る流速を低下させると、ナノチューブの充填密度が小さくなり、その逆も真である。本技術分野の熟練者によれば、所望の特性を有するナノチューブを得るために熱分解条件を選択及び制御することができる。

【0016】

ナノチューブの成長を支持できる基体は、ナノチューブの成長に使用する熱分解又はCVD（化学的蒸着）条件に耐えることができて、整列したカーボンナノチューブの成長を支持できる任意の基体とすることができる。適当な基体の例には、適用される合成温度に対し十分な熱安定性を提供するすべての種類のガラス、例えば石英ガラスならびにメソ細孔性シリカ、シリコン水（silicon water）、ナノ細孔性アルミナ、セラミックプレート、黒鉛及び雲母がある。好ましくは、基体はガラス、特に石英ガラス、又はシリコン水である。整列したカーボンナノチューブの成長を支持できる基体は、金属、金属酸化物、金属合金又はそれらの化合物で被覆された上述の基体の一つであり、導体又は半導体の性質を有する。金属は使用される条件下にナノチューブの成長を支持できる任意の適当な金属である。適当な金属の例にはAu、Pt、Cu、Cr、Ni、Fe、Co及びPdが含まれる。基体はまた、金属酸化物例えばインジウムスズ酸化物（ITO）、Al₂O₃、TiO₂もしくはMgO、又は半導体材料例えばヒ化ガリウム、ヒ化アルミニウム、硫化アルミニウム又は硫化ガリウム中に被覆されていてもよい。

【0017】

(10)

特表2003-500325

整列したカーボンナノチューブ層の上表面に適用される「第二の基体」は、整列したカーボンナノチューブをそれが合成された基体上から剥離することを可能にし、一方、その統合性は大部分維持するように、このような垂直に整列したカーボンナノチューブ層の上表面に適用できる基体である。適当な基体の当該例には、金属、例えばAu, Al, Pd, Cr, Fe, Co, Mn, 及び任意の他の金属、合金、又は金属酸化物、であって例えばスパッターコーティングによるフィルム形成に適当なもの及び接着剤-被覆ポリマー-例えばセルローステープを包含するポリマー-フィルムが包含される。他の適当なポリマーには、共役(伝導性)ポリマー、温度/圧力応答性ポリマー、生物活性ポリマー及び工学的樹脂が包含される。

【0018】

第二の基体が金属である場合、それは、例えばスパッターコーティング、化学的蒸着又は電気化学沈着のような適当な技術を用いてナノチューブフィルムの上表面に適用することができる。第二の基体がポリマーである場合、これはポリマーフィルム例えばセルローステープとして表面に適用することができ、又はポリマーはポリマーフィルムが表面上に形成されるような方法で表面にスプレー、ブラシ(brush)もしくは他の方法で適用される。必要に応じて、このポリマーフィルムを硬化させて(例えば、光、熱等の適用による)、ナノチューブがそれが合成された基体から分離できるようにナノチューブ層の上面に結合するフィルムを形成させることができる。

【0019】

一般に、基体上には整列したカーボンナノチューブの單一の層が存在するが、ある種の環境下では、整列したナノチューブの更なる層が基体の表面上に合成される。したがって、とくに他の指示がない限り、基体上における整列したカーボンナノチューブ層の合成への言及には、基体上における2層以上のナノチューブ合成への言及も含まれる。本発明の基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムは、それらが調製されたままの形態で使用してもよく、又は付加的な層を含有する多層構造中に導入されてもよい。これらの付加的層は、付加的なカーボンナノチューブ層でも、又は他の材料例えば金属、金属酸化物、半導体材料又はポリマーでもよい。

【0020】

本発明の基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルム、これらのフィルムでコーティングされた若しくはこれらのフィルムを包含するデバイス又は材料は、本発明の更なる態様を表す。

【0021】

上記記述から明らかなように、本発明は多様な基体支持フィルム、多層フィルム及び構造の調製を可能にする。また、適当なマスキング技術を用いたパターン化層の調製も可能である。本発明の方法及び形成されたフィルム構造は、例えば人工のアクチュエーター電気化学、ナノチューブキャバシター及び光エレクトロニクス装置のような領域における用途がある。一部の特定な適用には

- 1) 電子エミッター
- 2) 場放射トランジスター
- 3) 光電池セル及び光放射ダイオード用エレクトロード
- 4) 光電子素子
- 5) ピスマスアクチュエーター
- 6) 化学及び生物学センサー
- 7) 気体貯蔵装置
- 8) 分子ろ過膜
- 9) エネルギー吸収材料

が包含される。

【0022】

本発明をついで、本発明の一部の好ましい実施態様を例示する以下の実施例及び添付の図面を参照しながらさらに説明する。しかしながら以下の記述の特異性は前述の本発明の一般性に置き替わるものではないことを理解すべきである。

【0023】

(例)

例 1

石英ガラスプレート上における整列したカーボンナノチューブの調製

整列したカーボンナノチューブを、石英ガラス管、及び独立した温度コントロ

ーラーを装着した二重の高温炉から構成されるフロー反応器中石英プレートを用いて、800~1100°CでAr/H₂下、鉄(II) フタロシアニンの熱分解により調製した(図1)。図2は、基体表面にほぼ正常にアラインする合成されたままのナノチューブを示すカーボンナノチューブの典型的な走査電子顕微鏡(SEM, XL-30 FEG SEM, Philips, 5 KVにおける)のイメージを表す。整列したナノチューブはほぼ25 μmのかなり均一な管状長さで高密度に充填されている。しかしながら、整列したナノチューブの長さは広範囲(数μmから数十μm)にわたって、実験条件(例えば、熱分解時間、流速)を変化させることによって制御可能な様式で変動させることができる。約40の同軸カーボンシェル及び外径約40 nmの十分に黒鉛化された構造は個々のナノチューブの高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM, CM30, Philips, 300 KVにおける)のイメージに表される(図2b)。

【0024】

例2

基体で支持され、整列したカーボンナノチューブの調製

例1において調製されたカーボンナノチューブの上に、スパッターされた金属[例えば、Au, Pt, Al, Cr, Ni, TiO, Al₂O₃等]の薄層を沈着させた。ついで整列したナノチューブとスパッターされた金属との二層フィルムを石英の基体から遊離で存在するフィルムとして剥離された。図3は金ホイル(約4×1 cm²)上に整列したナノチューブフィルムの写真である。整列したナノチューブ/Auフィルムのサイズはナノチューブフィルムのサイズによってのみ限定され、それは立ち代わり、ナノチューブの合成のために用いた反応器のサイズによってのみ本質的に限定される(Huang, S.ら, J. Phys. Chem. B, 103 issue 21, 4223-4227, 1999)。図4に示すように、金ホイル上に移されたナノチューブは基体表面で依然として正常に整列している。

【0025】

この明細書及び特許請求の範囲を通じて、前後関係から他の要求がない限り、「含む、包含する(comprise)」の語及び「含む、包含する(comprises)」及び「含んでいる、包含している(comprising)」等のその変形は、述べられた完全体、工程又は完全体若しくは工程の群の包含を意味するが、他の完全体、工程

(13)

特表2003-500325

又は完全体若しくは工程の群の排除を意味するものではない。

【0026】

本明細書に記載された発明は、とくに記載された変更及び修飾以外の変更及び修飾を受け得るものであることは本技術分野の熟練者には自明の通りである。このような変更及び修飾はすべて本発明に包含されることを理解すべきである。本発明はまた、本明細書に言及又は指示されたすべての工程、特徴、組成物及び化合物個々に又は集合的に包含し、かつ、上記工程又は特徴の任意の2又は3以上のすべての任意な組み合わせを包含する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の整列したカーボンナノチューブの調製に適した熱分解フロー反応器の模式図を示す。

【図2 a】

Ar/H₂下に鉄IIフタロシアニンの熱分解によって調製された整列したカーボンナノチューブの走査電子顕微鏡のイメージである。

【図2 b】

個々のナノチューブの高分解能透過電子顕微鏡イメージである。

【図3】

金ホイル上に整列したカーボンナノチューブ層の走査電子顕微鏡イメージである。

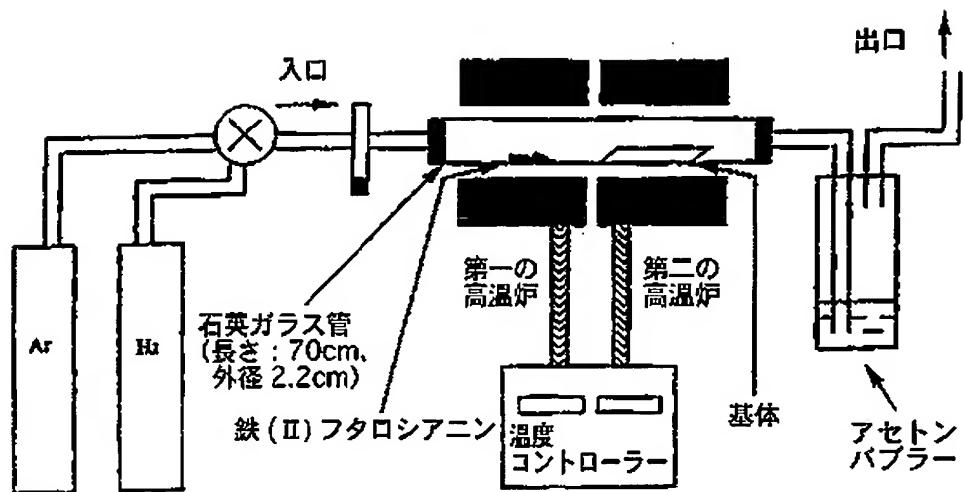
【図4】

金ホイル上に整列したカーボンナノチューブの層の走査電子顕微鏡イメージである。

(14)

特表2003-500325

【図1】



(15)

特表2003-500325

【図2】

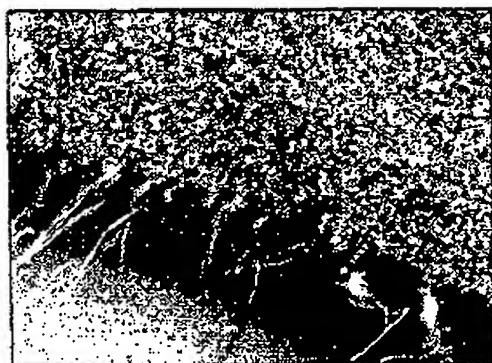


Figure 2(a)

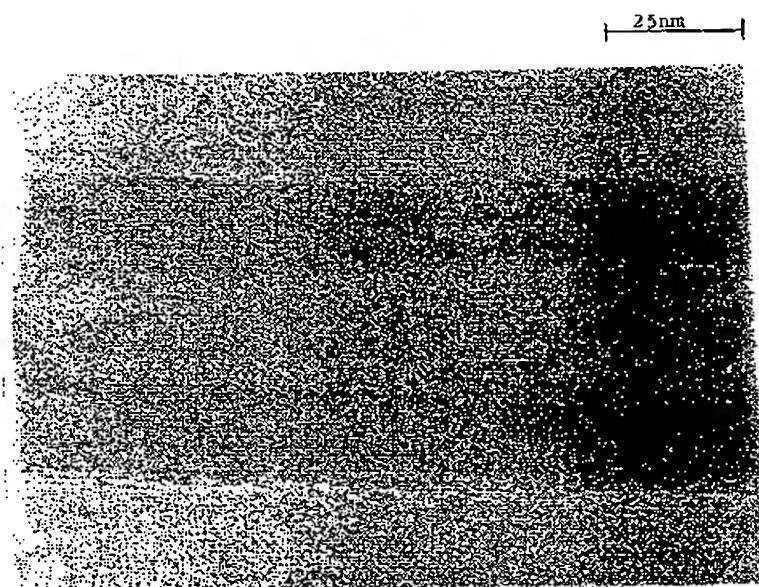


Figure 2(b)

(15)

特表2003-500325

【図3】

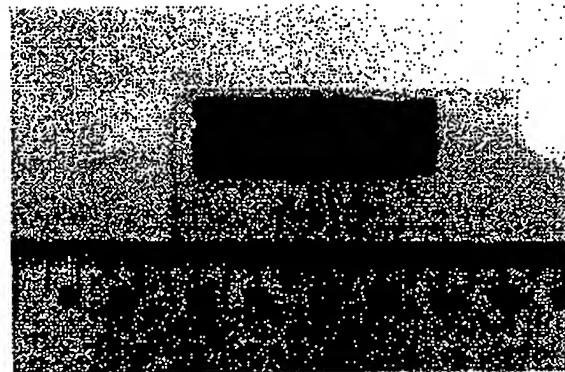


Figure 3

【図4】

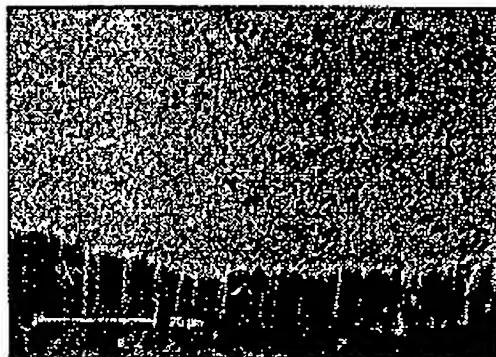


Figure 4

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年4月2日(2001.4.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムの調製方法であって、

ナノチューブの成長を支持できる基体上に整列したカーボンナノチューブの層を合成し、

整列したカーボンナノチューブ層の上述の合成された層の上表面に第二の基体の層を適用し、

ナノチューブの成長を支持できる上記基体を除去し、上記第二の基体上に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムを提供することからなる方法。

【請求項2】 整列したカーボンナノチューブはナノチューブの形成に適当な触媒の存在下、炭素含有材料の熱分解によって合成される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 炭素含有材料はアルカン類、アルケン類、アルキン類又は芳香族炭化水素及びそれらの誘導体、遷移金属の有機金属化合物並びに他の適当な蒸発可能な金属複合体から選択される、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 炭素含有材料はメタン、アセチレン及びベンゼンから選択される、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 炭素含有材料は鉄(II)フタロシアニンである、請求項3に記載の方法。

【請求項6】 炭素含有材料はフェロセン及びニッケルジシクロペンタジエンから選択される、請求項3に記載の方法。

【請求項7】 触媒は遷移金属である請求項2に記載の方法。

【請求項8】 還移金属は任意の適当な酸化状態にあるFe, Co, Al, Ni, Mn, Pd, Cr又はそれらの合金から選択される請求項7に記載の方法。

【請求項9】 触媒は基体中に導入される、請求項2に記載の方法。

【請求項10】 触媒は炭素含有材料中に包含される、請求項2に記載の方法。

【請求項11】 触媒は鉄(II)フタロシアニン、Co(II)フタロシアニン、Ni(II)フタロシアニン及びフェロセンから選択される、請求項10に記載の方法。

【請求項12】 さらに触媒の付加的源を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項13】 触媒によって提供される炭素に付加的な炭素含有材料の源をさらに含む、請求項10に記載の方法。

【請求項14】 热分解は800℃～1100℃の範囲の温度で行われる、請求項2に記載の方法。

【請求項15】 ナノチューブの成長を支持できる基体は、ガラス、メソ細孔性シリカ、シリコン水、ナノ細孔性アルミナ、セラミックプレート、ガラス、黒鉛及び雲母から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 ナノチューブの成長を支持できる基体は石英ガラス又はシリコン水である、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 ナノチューブの成長を支持できる基体は、金属、金属酸化物又は半導体材料で被覆される、請求項1に記載の方法。

【請求項18】 金属はAu, Pt, Cu, Cr, Ni, Fe, Co及びPdから選択される、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 金属酸化物はインジウムスズ酸化物(ITO), Al₂O₃, TiO₂及びMgOから選択される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】 半導体材料はヒ化ガリウム、ヒ化アルミニウム、硫化アルミニウム及び硫化ガリウムから選択される、請求項18に記載の方法。

【請求項21】 第二の基体はフィルムを形成できる金属、合金又は金属酸化物である、請求項1に記載の方法。

【請求項22】 金属はAu, Al, Pd, Cr, Fe, Co及びMnから選択される、請

請求項21に記載の方法。

【請求項23】 上記第二の基体のフィルムはスパッタコーティング、化学蒸着又は電気化学沈着によって、整列したカーボンナノチューブの合成された層の上表面に適用される、請求項21に記載の方法。

【請求項24】 第二の基体はポリマーフィルムである、請求項1に記載の方法。

【請求項25】 ポリマーфиルムは接着剤-被覆ポリマーфиルム、共役(伝導性)ポリマー、温度/圧力応答性ポリマー、生物活性ポリマー及び工学樹脂から選択される、請求項24に記載の方法。

【請求項26】 接着剤-被覆ポリマーфиルムはセルローステープである、請求項25に記載の方法。

【請求項27】 ポリマーфиルムは、整列したカーボンナノチューブの上記合成された層の上表面への適用後に硬化させる、請求項24に記載の方法。

【請求項28】 請求項1に記載の方法によって調製される、基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルム。

【請求項29】 カーボンナノチューブの成長を支持することができない材料に結合するか、又はその材料の層の間に散在する、請求項28に記載の基体に支持され整列したカーボンナノチューブフィルムを含む、多層構造。

【請求項30】 請求項28に記載の、基体に支持され、整列したカーボンナノチューブを含むデバイス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

したがって、本発明はその第一の態様として、基体に支持され、整列したカーボンナノチューブフィルムの調製方法において、

カーボンナノチューブの成長を支持できる基体上に整列したカーボンナノチューブの層

を合成し、

整列したカーボンナノチューブ層の上表面に第二の基体の層を適用し、
ナノチューブの成長を支持できる上記基体を除去し、上記第二の基体上に支持
され、整列したカーボンナノチューブフィルムを与えること
を含む上記方法を提供する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

整列したカーボンナノチューブ層の上表面に適用される「第二の基体」は、整
列したカーボンナノチューブをそれが合成された基体上から剥離することを可能
にし、一方、その統合性は大部分維持するように、このような垂直に整列したカ
ーボンナノチューブ層の上表面に適用できる基体である。適当な基体の例には、
金属、例えばAu, Al, Pd, Cr, Fe, Co, Mn, 及び任意の他の金属、合金、又は金
属酸化物、であって例えばスパッターコーティングによるフィルム形成に適当な
もの及び接着剤—被覆ポリマー—例えばセルローステープを包含するポリマーフィ
ルムが包含される。他の適当なポリマーには、共役(伝導性)ポリマー、温度／
圧力応答性ポリマー、生物活性ポリマー及び工学的樹脂が包含される。

(21)

特表2003-500325

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU00/00325
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. " C01B 31/02, D01F 9/12, 9/127		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimally documentation searched (classification system followed by classificatory symbols) IPC: AS ABOVE		
Documentation searched other than minimally documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WTAT & JAPIO (search term: carbon nanotube)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/65812A (THE RESEARCH FOUNDATION OF STATE UNIVERSITY OF NEW YORK) 23 December 1999 See whole document	1-30
A	EP 0947466A (JAPAN FINE CERAMICS CENTER) 6 October 1999 See whole document	1-30
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
<p>Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority (claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published later than the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search 8 June 2000</p> <p>Name and mailing address of the ISA/NAU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 300, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pdp@ipaustralia.gov.au Facsimile No: (02) 6285 3929</p>		<p>Date of mailing of the international search report 29 JUN 2000</p> <p>Authorized officer ALBERT S. J. YONG Telephone No: (02) 6183 2160</p> 

Form PC/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

(22)

特表2003-500325

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members		International application No. PCT/AU00/00550
This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the parent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.		
Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member
WO 99/65221	US 5996127	
EP 0947466	JP 10263208	WO 9842620
END OF ANNEX		

Form PCT/ISA/210 (citation family annex) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ダイ、リード・ミン
オーストラリア国 ヴィクトリア、ウィーラーズ ヒル、シェルズ ロード 237

(72)発明者 ファン、シャオミン
オーストラリア国 ヴィクトリア、クレイトン、ウェリントン ロード 7/126

F ターム(参考) 40046 CA02 CB03 CC08